# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

06-248193

(43)Date of publication of application: 06.09.1994

(51)Int.Cl.

C09B 61/00 A23L 1/27

(21)Application number: 05-059422

(71)Applicant : ENSUIKO SUGAR REFINING CO

LTD

(22)Date of filing:

25.02.1993

(72)Inventor: TANAKA TAKEMI

OKEMOTO TAKASHI KUWABARA NOBUHIRO

# (54) CROCETIN-CONTAINING PIGMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To impart good resistance to light and various chemicals to crocetin to thereby stabilize it by enclosing it in a cyclodextrin.

CONSTITUTION: Crocin, the principal component of a carotenoid yellow pigment of a gardenia, is hydrolyzed to produce crocetin. To stabilize the crocetin which is sensitive to light and chemicals, it is first dissolved in an alkaline solution. This solution is added with vigorous agitation to a cyclodextrin (e.g.  $\alpha$  – cyclodextrin) paste prepared by kneading with a small amount of water. The agitation is performed usually for at least 60min while cooling to prevent an excessive temperature rise, preferably to prevent the temperature from exceeding 80° C. After the completion of the agitation, the crocetin enclosed in the cyclodextrin and precipitated is separated from unenclosed crocetin by centrifugal separation. The obtained corcetin enclosed in the cyclodixtrinis used as a coloring matter for various foods.

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

FΙ

(11)特許出願公開番号

特開平6-248193

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

厅内整理番号

技術表示箇所

C 0 9 B 61/00 A 2 3 L 1/27 A 7306-4H

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 4 頁)

(21)出願番号	特顧平5-59422	(71)出願人 390021636
		塩水港精糖株式会社
(22)出願日	平成5年(1993)2月25日	神奈川県横浜市鶴見区大黒町13番46号
		(72)発明者 田中 竹美
		神奈川県横浜市鶴見区大黒町13-46 塩水
		港精糖株式会社内
		(72)発明者 桶本 尚
		神奈川県横浜市鶴見区大黒町13-46 塩水
		港精糖株式会社内
		(72)発明者 桑原 宣洋
		神奈川県横浜市鶴見区大黒町13-46 塩水
		港精糖株式会社内
	•	`(74)代理人 弁理士 久保田 藤郎

# (54) 【発明の名称 】 クロセチン含有着色料

## (57)【要約】

【構成】 クロセチンのサイクロデキストリン包接物を 有効成分とするクロセチン含有着色料。

【効果】 本発明によれば、カルチノイド系、クチナシ 黄色色素の主成分であるクロシンの加水分解物であるクロセチンに対し光や各種薬剤に対する耐性を賦与することができる。そのため、該クロセチンを安定な着色料として各種食品に添加、使用することができる。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロセチンのサイクロデキストリン包接 物を有効成分とするクロセチン含有着色料。

【請求項2】 サイクロデキストリンがαーサイクロデ キストリンである請求項1記載の着色料。

【請求項3】 クロセチンのサイクロデキストリン包接 物が、ペースト状サイクロデキストリンにクロセチンの アルカリ水溶液を添加し、攪拌することにより得られる ものである請求項1記載の着色料。

#### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、クロセチン含有着色料 に関し、詳しくはクロセチンをサイクロデキストリンで 包接することにより安定化させたクロセチン含有着色料 に関する。クロセチンは、クチナシなどの植物中に含ま れる黄色色素の誘導体であり、本発明により安定化さ れ、着色料としての利用の範囲が拡大した。

## [0002]

**【従来の技術】クチナシ色素(クロシン)をβーサイク** ロデキストリンで包接することにより安定化する方法は 20 知られている(特公昭60-45229号公報)が、本 発明の対象とするクロセチンを安定化して色素として利 用する方法については未だ知られていない。

【0003】クロセチンは、カロチノイド系、クチナシ 黄色色素の主成分であるクロシンの加水分解物であり、 光や薬剤に対して特に不安定である。この性質を改善す る方法として、低濃度のアスコルビン酸の添加などが提 案されてはいるが、その使用法が厳しく制限される上 に、満足すべき効果が得られていないのが現状である。

# [0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、クロ セチンに光や薬品に対する耐性を賦与し、安定化するこ とによって、着色料としての利用法を提供することであ る。

## [0005]

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明はクロ セチンのサイクロデキストリン包接物を有効成分とする クロセチン含有着色料に関する。

【〇〇〇6】クロセチンは、前記植物から抽出して得ら れるクロシンを加水分解することにより得られるが、市 40 販品(例えばシグマ社(株)製)を使用することができ る。また、サイクロデキストリン(以下、CDと略記す ることがある。)とは澱粉およびその加水分解物にサイ **クロデキストリングルカノトランスフェラーゼ (CGT** ase, EC2.4.1.19) を作用させて得られる重合度6  $\sim 8$  の環状デキストリンを意味し、具体的には $\alpha-$ ,  $\beta$ 一、r-CDやこれらの混合物もしくはこれらとデキス トリンとの混合物などがある。本発明においては $\alpha-C$ D単品またはこれを含むものが特に好適である。

【0007】本発明のクロセチン含有着色料は、以下の 50 試験例1の試験液に表1に記載した薬剤を一定量添加

ようにして得ることができる。まず、少量の水でペース ト状に練り込んだCD、特にα-CDに対し、水酸化ナ トリウムなどのアルカリ性溶液に溶解させた所定量のク ロセチンを添加し、激しく攪拌する。用いる水の量は、 攪拌可能なペーストを形成し得る程度でよく、 $\alpha-CD$ の場合、固形分濃度40~60%程度となるように用い ればよい。攪拌時間は、攪拌の程度にもよるが、10分 ~3時間、通常は60分以上とし、温度が上昇し過ぎな いように配慮し、80℃を超えないように冷却しながら 10 攪拌を行うとよい。

【0008】攪拌終了後、CDに包接されたペースト状 の色素は遠心分離(7900×G, 10分, 室温)を行うことに よって非包接色素と分離する。遠心分離して得た沈澱部 分をCDに包接したクロセチン(以下、CD包接クロセ チンと略記することがある。)と称し、これを本発明の 着色料として用いる。

# [0009]

【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明す る。

#### 試験例1

30

少量の水を加えてペースト状とした $\alpha$ -CD10重量部 に対して0.1M-水酸化ナトリウムに溶解したクロセチン 1重量部を添加し、60分間激しく攪拌した後、遠心分 離して $\alpha$ -CD包接クロセチンを得た。この $\alpha$ -CD包 接クロセチン、 $\beta$  - C D 包接クロセチン、 $\alpha$  -  $\beta$  -  $\beta$ γ-CDの混合物(商品名: K-100, 塩水港精糖 (株) 製) 包接クロセチン、 $\alpha$ ー、 $\beta$ ー、 $\gamma$ ーCDおよ びデキストリンの混合物(商品名: K-50、塩水港精 糖(株)製)包接クロセチンおよび無処理クロセチンを それぞれ420nmおよび450nmにおける吸光度が 0.4~0.8になるように、1/10に希釈した20%エ タノールを含むマッキルベン緩衝液 (pH7) に溶解 し、試験液を調製した。

【〇〇10】各試験液をガラス試験管に一定量採取し、 900ルクスの蛍光灯下に室温で放置し、経時的に吸光 度および色差を測定した。その結果を図1に示す。図か ら明らかなように、クロセチンは蛍光で褪色するが、α  $-CD包接クロセチン、<math>\beta-CD包接クロセチン、K-$ 50包接クロセチンおよびK-100クロセチンでは褪 色が顕著に防止された。

#### 【0011】試験例2

試験例1の試験液をペトリ皿に分注し、pHを調整し、 蓋をしないで256nmの紫外光下(光源より30c m)に放置し、経時的に吸光度を測定した。その結果を 図2に示す。図から明らかなように、クロセチンは紫外 光下で褪色するが、 $\alpha-CD$ 包接クロセチン、 $\beta-CD$ 包接クロセチン、K-50包接クロセチンおよびK-1 00クロセチンでは褪色が顕著に防止された。

#### 【0012】試験例3

し、無添加のものと経時的に褪色を比較した。なお、各試薬は終濃度100ppmとなるように添加した。ただし、塩化第二鉄は終濃度5ppmとした。無添加のものと比較して色素残存率が90%以上のものを+とし、それ以下のものを-と評価した。結果を表1に示す。表から明らかなように、クロセチン単独では重亜硫酸ナトリウム、塩化第二鉄、イソアスコルビン酸ナトリウム、システイン、プロピオン酸ナトリウム、クエン酸などで速やかに褪色したのに対し、CDで包接したクロセチン、

特に $\alpha$ -CD包接クロセチン、K-50包接クロセチンおよびK-100包接クロセチンでは褪色が顕著に防止された。また、クロセチン単独では高濃度の塩化ナトリウムで褪色するが、 $\alpha$ -CD包接クロセチン、 $\beta$ -CD包接クロセチンおよびK-100クロセチンでは褪色が顕著に防止された。

[0013]

【表 1】

表

1

	クロセチン	α-CD 包接物	β-CD 包接物	γ-CD 包接物	K-50 包接物	K-100 包接物
無添加 重重硫酸ナトリウム 塩塩素酸ナトリウム 塩塩素アル 塩化化銅 塩化化銅 塩化化乳ニルビックアスエロピックススエロで カウン カウン カウム 10% 塩化ナトリウム	+ - + + + + + +	+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++	+   + + + +   +   -   + + +	+++++-1+-1 ++-	+ ++++++  ++++	++++++

#### 【0014】試験例4

αー、βー、γーCD包接クロセチンおよびクロセチンについて、420nmおよび450nmにおける吸光度が0.4~0.8になるように、1/10希釈したマッキル 30 ベン緩衝液(pH6、7、8)に溶解したものを試験液とした。上記試験液につき溶解1時間後に色差を比較した。その結果を表2に示す。表から明らかなように、クロセチン単独ではpH6.0での色調はpH7.0のものと比較してb値が低いため、黄色の発色が弱く、色差は3.5であり、視覚的には淡色化して見える。しかしながら、CD包接クロセチンでは色差は0.6であり、視覚的にも大きな変化は見られない。上記の結果より、CD包接クロセチンではpHによる色調の変化が抑制されることが判る。

【0015】 【表2】 表 2

	△E (色差)			
	рН6.0	pH7.0	pH8. 0	
クロセチン α-CD 包接物 β-CD 包接物 γ-CD 包接物	3.5 0.2 0.3 0.7	0 0 0 0	0. 6 0. 5 0. 5 0. 8	

# 【0016】実施例1 (清涼飲料水)

砂糖100gにクエン酸0.2g.リンゴ酸0.05g.レモン果汁10ccを添加し、1%重曹溶液で200ccとしたものを重曹でpH7.0に調整し、これをジュースベースとした。クロセチン、αーCD包接クロセチン、Kー50包接クロセチンまたはKー100包接クロセチンを溶解したジュースベース1容に対し、水4容を添加し、420mmにおける吸光度が0.5となるように調製し、ガラス容器に充填後、密栓したものを陽当たりの良い場所に1ヶ月放置し、その褪色の程度を比較した。その結果、表3に示したように、クロセチン単独のものよりも各種CDで包接したクロセチンを用いて着色した飲料は光に対して安定であった。

[0017]

【表3】

表 3

	褪色率 (%)
クロセチン	8 0
α-CD包接クロセチン	3 0
K-50包接クロセチン	3 4
K-100 包接クロセチン	3 5

# 【0018】実施例2 (フォンダン)

コーンスターチ大さじ1/2. 水1を加熱溶解し、粉砂糖200gを加えて良く混ぜ合わせ、滑らかな生地とした。次に、1%重曹溶液10ccに420nmにおける吸光度が2.5となるようにクロセチンまたはαーCD包接クロセチンを溶解したものを、上記生地に添加し、丁度良い固さとなる迄穏やかに加熱し、ベースとなる固体上にかけた。このようにして得たものを、一方は陽当たりの良い場所に、他方は遮光して放置した。その結果、αーCD包接クロセチンを用いて着色したフォンダンを使用した場合、遮光保存したものと陽当たりの良い場所に保存したものとの間に視覚的に変化がなく、褪色は確認されなかったが、クロセチン単独では、陽当たりの良い場所に放置したものの褪色は視覚的にも目立っていた。このことより、CD包接によってクロセチンが安定化することが認められた。

# 【0019】実施例3 (ハードキャンディー)

砂糖130g、水飴100g、水30cc、クエン酸0.4gを完全溶解したものを真空下、50℃の加熱で糖濃度97%以上になるまで濃縮した。この濃縮物を沸騰水浴中で加熱し、柔らかくなったところで、クロセチンたはK-50包接クロセチンを添加し、十分に混合したのち、これを型に流して成形した。その結果、K-50包接クロセチンで着色したキャンディーは、遮光保存したものと陽当たりの良い場所に放置したものとの間に視覚的に変化がなく、褪色が確認されなかった。一方、クロセチン単独で着色したキャンディーは、陽当たりの良い場所に放置した場合の褪色が視覚的に目立って認められた。このことより、CDで包接することによってクロセチンが安定化することが認められた。

#### [0020]

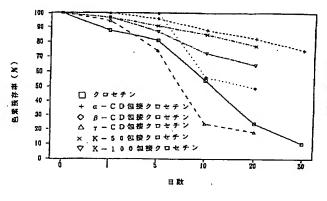
【発明の効果】本発明によれば、カロチノイド系、クチナシ黄色色素の主成分であるクロシンの加水分解物であるクロセチンに対し、光や各種薬剤に対する耐性を賦与することができる。そのため、該クロセチンを安定な着色料として各種食品に添加、使用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

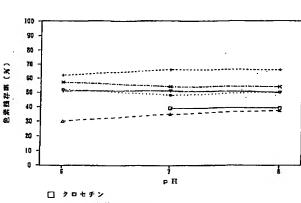
【図1】 蛍光に対する耐光試験の結果を示すグラフである。

【図2】 紫外光に対する耐光試験の結果を示すグラフである。





【図2】



→ α - C D 包 控 クロセチン
→ β - C D 包 控 クロセチン
→ C D 包 控 クロセチン
× K - 5 0 包 控 クロセチン

K-100包接クロセチン